

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭57—35918

⑤ Int. Cl.³
 B 01 D 39/20
 // B 01 D 46/00
 B 32 B 3/12
 C 22 B 9/02
 F 01 N 3/02
 F 28 D 19/00

識別記号
 庁内整理番号
 6939—4D
 7717—4D
 6358—4F
 7333—4K
 6718—3G
 6754—3L

④ 公開 昭和57年(1982)2月26日

発明の数 3
 審査請求 未請求

(全 24 頁)

⑭ 粒状物濾過器およびその製造用材料

① 特 願 昭56—104943

② 出 願 昭56(1981)7月3日

優先権主張 ②1980年7月3日③米国(US)
 ④165391

⑦ 発 明 者 アーウィン・モーリス・ラツク
 マン
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 コーニング・イースト・ファイフ
 ス・ストリート19

⑦ 発 明 者 ロドニー・アーヴィング・フロ
 スト

アメリカ合衆国ニューヨーク州
 コーニング・パウダーハウス・
 ロード・アールディー2

⑧ 出 願 人 コーニング・グラス・ワークス
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 コーニング(番地なし)

④ 代 理 人 弁理士 柳田征史 外1名
 最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

粒状物濾過器およびその製造用材料

2. 特許請求の範囲

(1) 流体流中の懸濁系から固体粒状物を濾別するための装置において、ハネカム構造の濾過器を備え、この濾過器が、構造物の入口端面と出口端面との間で長手方向に相互に平行に伸びた複数のセルを限定する多孔質薄壁の母材を有し、これらの壁は、流体が完全に壁を通して流れるのを可能としそして粒状物の殆んどまたは全てが壁内を完全に通過するのを防止するのに十分な容積および寸法の実質的に均一な相互連絡したオープンボロシティを含み、これらのセルの横断面形状は30°より小さな角度の角を持たない実質的に均一な反復配列の幾何学形状を形成し、入口群のセルが入口端面で開放し出口端面に隣接する所で閉鎖され、出口群のセルが入口端面に隣接する所で閉鎖され

出口端面で開放しており、入口群の各セルが出口群のセルとだけセル壁を共有し、出口群の各セルが入口群のセルとだけセル壁を共有していることを特徴とする装置。

- (2) オープンボロシティの容積およびオープンボロシティを形成する気孔の平均直径が、第4図の点1—2—3—4を結ぶ境界線によつて限定される帯域内にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の装置。
- (3) 構造物の各横方向セクター内の壁が実質的に均一な厚さを持つことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の装置。
- (4) 構造物全体内の壁が実質的に均一な厚さを持つことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の装置。
- (5) セルの横断面幾何学形状が四辺形、三角形または正方形配列のものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の装置。

- (6) 壁厚が約 1.5 mm以下であり、壁が、少なくとも約 1 μ m の平均気孔直径を持つ気孔によつて形成された少なくとも約 25 容量%の相互連絡されたオープンポロシティを含み、構造物が少なくとも約 15 セル/cm²の横断面セル密度を持つことを特徴とする特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の装置。
- (7) 壁厚が約 0.635mm 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第 6 項記載の装置。
- (8) オープンポロシティが少なくとも約 35 容量%であり平均気孔直径が少なくとも約 3.5 μ mであることを特徴とする特許請求の範囲第 6 項または第 7 項記載の装置。
- (9) セル密度が少なくとも約 7.75セル/cm²であることを特徴とする特許請求の範囲第 8 項記載の装置。
- (10) セルの幾何学形状が正方形または三角形であることを特徴とする特許請求の範囲第 9 項記載の装置。

が過熔融金属を含むための第 2 部分、第 1 部分から第 2 部分への熔融金属通路、および炉過器の入口端面が熔融金属流路の上流側に面した状態で通路内に熔融金属流路を横切つて挿入された炉過器を含む通路を備えた熔融金属炉過室内に用いられることを特徴とする特許請求の範囲第 1 - 13 項のいずれかに記載の装置。

- (17) 2つの別々の流体流路を内部に有した熱交換室、1つの流体流路に第 1 熱流体を通しそしてこの流体流路から第 1 冷却流体を選び出すための一対のダクト、他の流体流路に第 2 熱流体を通しそしてこの流体流路から第 2 加熱流体を選び出すための一対のダクト、室内の 2つの流体流路を横切つて挿入されそして回転可能な熱交換ホイールおよび炉過器の入口および出口面がこれらのダクトに出入りする流体流動方向に面した状態で炉過器を備えたホイールを含む熱交換アセンブリ内に用いられることを特徴

- (11) オープンポロシティを形成する気孔の気孔直径が第 4 図の点 1 - 5 - 6 - 4 を結ぶ境界線によつて限定される帯域内にあることを特徴とする特許請求の範囲第 6 項記載の装置。
- (12) 壁が約 0.05 - 1.27mm の範囲の厚さを持ち、セル密度が約 2 - 93セル/cm²の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項、第 2 項または第 11 項記載の装置。
- (13) 壁厚が約 0.3mm 以上であることを特徴とする特許請求の範囲第 12 項記載の装置。
- (14) 炉過器の入口面がガス流路の上流側に面した状態で排気ガス通路を横切つて挿入されディセル機関排気ガス系の一部として用いられることを特徴とする特許請求の範囲第 1 - 13 項のいずれかに記載の装置。
- (15) 排気ガス流路が通っているハウジング内に分散せしめられることを特徴とする特許請求の範囲第 14 項記載の装置。
- (16) 末炉過器熔融金属を含むための第 1 部分、

とする特許請求の範囲第 1 - 13 項のいずれかに記載の装置。

- (18) 炉過器がセラミック材料が作られることを特徴とする特許請求の範囲第 1 - 17 項のいずれかに記載の装置。
- (19) 流体流中の懸濁系から固体粒状物を分別するための装置におけるハネカム構造の炉過器を作るための不透質で窯焼の焼結マンガ含有セラミック材料において、その主要および一次結晶相がコーディエライト結晶構造であり、約 1.7 - 2.4 R₂O・1.9 - 2.4 Al₂O₃・4.5 - 5.2 SiO₂ の分析モル組成を有し、そして
- (a) R₂O が R₂O に対するモル%で表わして約 55 - 95% の MnO および 5 - 45% の MgO を含む、完全に生じたセラミック材料、および
- (b) 少なくとも約 50 重量%の予備反応コーディエライト材料を含み、残りが生セラミック材料であり、この材料中の R₂O

がR₂Oに対するモル比で表わして約5-40%のMnO および60-95%のMgOを含む、

から選択される鉱物パッチ組成物から作られることを特徴とするセラミック材料。

- (20) 選択される鉱物パッチ組成物が完全に生のセラミック材料であることを特徴とする特許請求の範囲第19項記載のセラミック材料。
- (21) R₂Oが約74-90モル%のMnO および10-26モル%のMgOを含むことを特徴とする特許請求の範囲第20項記載のセラミック材料。
- (22) 選択される鉱物パッチ組成物が少なくとも約50重量%の予備反応コーデイエライト材料を含み残りが生セラミック材料であることを特徴とする特許請求の範囲第19項記載のセラミック材料。
- (23) 予備反応コーデイエライト材料が鉱物パッチ組成物の約50-95重量%であるこ

において、1-40重量%のコーデイエライトシャモット、99-60重量%のセラミック基剤および焼成時にセメントを発泡させて発泡セラミック素材を生じるのに有効な量の発泡材からなり、前記の基剤は約1.7-2.4MO・1.2-2.4Al₂O₃・4.5-5.4SiO₂からなりMOがMOに対するモル比で表わして約0-55%のMgO および少なくとも45%のMnOを含む分析モル組成を持つ生セラミック材料であり、前記シャモットは前もつて焼成微粉砕され、そして約1.7-2.4R₂O・1.9-2.4Al₂O₃・4.5-5.2SiO₂からなりR₂OがR₂Oに対するモル比で表わして0%から、MO即ちMnOのモル比よりも約20モル%低いモル比値までの量のMnOを含み残りが実質的にMgOである分析モル組成を持つセラミック材料であることを特徴とするセメント。

- (28) 発泡剤が、シャモット^キ基剤の合計に対し

とを特徴とする特許請求の範囲第22項記載のセラミック材料。

- (24) R₂Oが約6-15モル%のMnO および8.5-9.4モル%のMgOを含むことを特徴とする特許請求の範囲第23項記載のセラミック材料。
- (25) 予備反応コーデイエライト材料が鉱物パッチ組成物の約80-90重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第22項、第23項または第24項記載のセラミック材料。
- (26) 分析モル組成が約1.9-2.1R₂O・1.9-2.1Al₂O₃・4.9-5.1SiO₂であることを特徴とする特許請求の範囲第19項記載のセラミック材料。
- (27) 流体流中の懸濁系から固体粒状物を戸別する装置におけるハネカム構造の戸選器を作る際接着剤として用いるための、焼結コーデイエライト発泡セラミック素材を形成できる発泡性粒状物セラミックセメントに

て少なくとも0.25重量%で約5重量%までの量のSiCであることを特徴とする特許請求の範囲第27項記載のセメント。

- (29) シャモットが少なくとも5重量%であり基剤が95重量%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第28項記載のセメント。
- (30) 基剤の分析モル組成が約1.7-2.4MO・1.9-2.4Al₂O₃・4.5-5.2SiO₂であり、シャモットが5-20重量%であり、基剤が95-8.0重量%であり、SiCが少なくとも1重量%であり、MOが約15モル%以下のMgOを含むことを特徴とする特許請求の範囲第28項記載のセメント。
- (31) シャモットの分析モル組成が約1.8-2.1R₂O・1.9-2.1Al₂O₃・4.9-5.2SiO₂であり、MOが完全にMnOであり、SiCが2重量%以下であることを特徴とする特許請求の範囲第30項記載のセメント。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、粒状物濾過器およびそれを製造するための材料に関する。

懸濁粒状物を含む流体-気体または(および)液体-からの固体粒状物の除去は、通常濾過器を用いて為される。全般に濾過器は、(1)濾過器の入口表面から出口表面に流れる流体に対して透過性であり、そして(2)粒状物の殆んどまたは全てが流体と共に濾過器内を完全に通過するのを所望の如くに拘束できるように、内部に伸びており(相互連絡されてもよく)そして小横断面寸法または最小直径を持つ複数の気孔を有した製品または素材の形の多孔性固体材料で作られる。かかる気孔はいわゆる「オープン・ポロシティ」または「アクセシブル・ポロシティ」を構成する。拘束粒状物は濾過器の入口表面または(および)気孔内に捕集され、一方流体はこれらの捕集粒状物および濾過器を通過し続ける。一部または全ての気孔の各々の最小横断面寸法は一

供給系においては、濾過器が無い場合の系内圧力と比較した、濾過器および濾過器上の捕集粒状物の存在によつて系内の濾過器より上流に生じる背圧または増加圧力；

- (3) 連続運転時間：濾過効率または(および)流速/背圧が不満足な値になつて濾過器交換または(および)再生が必要となる迄の濾過器連続使用累積時間；および
- (4) 小型構造：最良の組合せの濾過効率、流速/背圧および連続運転時間を達成するための省空間最小容積および形状。

高められた温度での流体濾過については、濾過器内の主要温度条件および濾過器と接触する流体および懸濁粒状物の化学的反応性の下で適切な機械的および化学的耐久性を持つ濾過器をも考慮しなければならない。

前記の考慮事項、特に全般的な4主要点は、下記に例示される先行技術濾過器または不完全な濾過器示唆によると種々の度合に組込まれているがしかし十分に満足できる工合に組

部または全ての粒状物の寸法よりも大であり得る。しかしその寸法差は、濾過器内を流れる流体の濾過中に有意量または所望量の粒状物が濾過器上または(および)濾過器内に拘束または捕集されるような値に制限される。捕集粒状物の量が増すにつれて、通常濾過器中の流体流速は望ましくない値まで下がる。この時点で濾過器は使い捨て/交換可能装置として廃棄され、または濾過器を再使用できるように濾過器から捕集粒状物を適切に除去することにより再生される。

有用な濾過器について全般に次の4点が主に考慮される：

- (1) 濾過効率：流体が濾過器を通過する時に所定容積の流体から除去される、該流体容積中の懸濁粒状物の量(通常は濾過器通過前の所定流体容積中に最初に含まれる全粒状物に対する重量多として表わされる)；
- (2) 流速：濾過器および捕集粒状物を通過する単位時間当りの流体容積、または閉連続

込まれているとは思われない。

米国特許第2,884,091号、第2,952,333号および第3,242,649号にはひだ付の濾過器材料多孔基板からなる種類の濾過器を記しており、その層には、平行な波またはひだがひだ付板の折り目に対して実質的に垂直に伸びている波形またはひだ付スペースが差込まれている。要するに流体はスペースで限定された完全な層または列を為すセルに入り、濾過器板の各側だけを通過して(スペース内の隣接セルを分離するスペースの波またはひだセグメント内を通過せずに)濾過される、更にこれらの波は、実質的に30°よりも小さな小角度の「角」を持つ正弦波状の幾何形状の為す横断面を有したセル状通路を包含する。

英国特許出願第848,129号は、波形スペースを差込む代りに、ひだ間の間隔を保つためのスペースえくぼの付いた濾過器材料多孔基板を用いた別の形のひだ付濾過器を示している。

米国特許第 3,346,121 号には、各層内の（しかし必ずしも層から層へではない）交互配列状の流路または通路の端部を開塞する対向鋸歯状の横方向部分を持ち、各層内の流体が多孔壁を通過して通過されるように為した波形層構造の多孔薄壁ハネカム濾過器が開示されている。この波配列は、実質的に 30° より小さな小角度によつて形成された多数の角を持つ横断面幾何形状を流路またはセルが有した配列になつている。更に層状構造は、層が互いに隣接して二重層および時には三重層または壁厚と等しくなつた多数の部分を含む。

米国特許第 3,533,753 号は、交差「細管」流路の層状網状組織を持つ触媒体を記している。これらの流路は燃焼排気ガス塵または沈降粒子用の濾過器体として機能でき、それらは米国特許第 4,054,417 号に記される如きディーゼル機関排気塵または粒状物であり得る。

米国特許第 3,637,353 号には、ディーゼル機関により生じる排気ガスから粒状物を分別

するための流体流動細隙を有した粒状触媒の管状充填床が開示されている。

米国特許第 4,054,417 号は又、米国特許第 3,533,753 号の材料の代替として且つ類似した工合に（即ち流体が全流路に流入し通過しそして流出する工合に）、タービン機関用熱交換器または自動車用の単体接触転化器に用いられる既知材料（例えば波形構造として米国特許第 3,112,184 号に、および押出構造として米国特許第 3,790,654 号に開示される如きもの）の開示ディーゼル排気濾過器の製作を示唆している。

米国エンビロンメンタル・プロテクションエージェンシーの研究報告 EPA-600/2-77-056 は、波形および押出両方のハネカム外観の幾つかの商業的に入手可能な多孔薄壁セラミック単体がディーゼル排気粒状物用に可能な濾過器であることを示唆している。しかしこの研究報告に示される配列は、横断面に 30° より小さな小角を有した交互層直交

流設計の波形単体だけであり、排気ガスはセルまたは通路の層間の薄壁だけを通過するように為される。この報告はまたセラミック組織の接層多孔素材がディーゼル排気粒状物の濾過器に適切であることを示唆している。

英国特許出願第 1,440,184 号は、耐火性金属酸化物組織の接層多孔板を、粒状物質含有高温塵ガスおよび製造前の溶融金属の濾過に用いるための波形または型押ハネカム構造物に形成できることを開示している。前記の場合の如く、波形または型押構造物の横断面は 30° よりはるかに小さな多数の小角度の角を含む。

米国特許第 3,893,917 号および第 3,962,081 号は、溶融金属が発泡構造を通過する時に溶融金属から同伴固体または包含粒状物を除去するためのセラミック発泡濾過器を記している。

米国特許第 4,041,591 号および第 4,041,592 号には、各通路に入つた流体が流れ続けて、

セル壁を通過せずに通路の開放出口端から流出するように、全てのセルまたは通路を平行に為した薄壁ハネカム構造の多流体流動通路体が開示されている。交互の選択されたセル列または層の末端は封止されて、流体導管へ流れを別々に分配するのに得策のように為される。これらの物体について示される任意的用途は濾過および浸透であり、この場合には最初の組のセルに流入する流体の一部が、最初の組のセルと隣接する一つ段きの組のセルとの間の多孔薄壁を通過して後者の組のセルに流入でき、一方より一層高濃度の望ましくないまたは分離可能な成分を含む残りの流体部分が最初の組のセル内を流れ続けてその開放出口端から流出できるように、ハネカム構造体を形成するために多孔材料が用いられる。後者の用途例としては飲料水または浄水を製造するための塩水または不純水の逆浸透濾過および膜外濾過が挙げられ、この場合には最初の組のセルを限定する多孔壁表面に適切な

選択的透過膜が裏打ちされる。

今や特に前記の4つの主要考慮事項の全てに因して優れた組合せの長所を持つと信じられる、流体中の懸濁系から固体粒状物を除去するための新規な濾過器体が考えられた。濾過されるべき流体の高められた温度より高い初期融点を持つ無機(特にセラミック)材料で製作した場合には、優れた組合せの長所として、かかる高温流体による主要濾過条件下での適切な機械的および化学的耐久性に関する点が挙げられる。

この新規な濾過器体は、セルまたは通路が相互に平行で入口および出口端面間に長手方向に伸びている、多孔薄壁ハネカム構造物に基づく、これは、小角度の角を持つ形状によつてもたらされる流体流動パターンおよび粒状物蓄積パターンに起因して流体が濾過器に十分に効果的に接近するのを妨げるような小角度($<30^\circ$)の角がセルの横断面幾何形状中に全く存在しないような工合に、全てのセル

壁全体が隣接入口および出口セル間に直接的に効果的な濾過器を構成する独特な特徴を有する。濾過器の入口および出口端面の各々から見ると、交番する群のセル末端が格子縞またはチェッカー盤配列にて開放および閉鎖しており、出口端面配列は入口端面配列と逆になつてゐる。

特に本発明は、構造物の入口および出口端面間に長手方向に相互に平行に伸びた複数のセルを限定する多孔薄壁の母材を有するハネカム構造の濾過器を有する、流体流(例えば高温ガスまたは液体)中の懸濁系から固体粒状物を濾別するための装置を提供する。全般に壁厚は約1.5mmより厚くない(好ましくは最大約0.635mmである)。壁は、壁を通して流体を完全に流れさせ、大部分または全ての粒状物が完全に壁を通過するのを拘束するのに十分な容積および寸法の実質的に均一なランダム相互連絡されたオープンポロシティを含む。全般にオープンポロシティは、少なく

とも約25容積% (好ましくは少なくとも約35容積%)であり、少なくとも約1 μ m (好ましくは少なくとも約3.5 μ m)の平均気孔直径(慣用的な水銀一貫入ポロシメトリにて測定)を持つ気孔によつて形成される。セルの横断面形状は、 30° より小さい(好ましくは 45° より小さい)角度の無い実質的に均一に反復する幾何形状配列を形成する。入口群のセルは、入口端面で開放し出口端面に隣接した所で閉鎖される。出口群のセルは、入口端面に隣接した所で閉鎖され出口端面で開放される。入口群の各セルは出口群のセルとだけセル壁を共有する。出口群の各セルは入口群のセルとだけセル壁を共有する。

構造物の複数の横方向セクター(例えば環状またはパイ/楔形)の各々の内部または構造物全体の壁が、かかるセクター各々の全体または構造物全体における実質的に均一な濾過のために実質的に均一な厚さを有して、連続運転時間を最大にするように為すのが有益

である。

構造物内の横断面セル密度は、小型構造物の濾過器表面積を最大にするために全般に少なくとも約1.5セル/cm² (好ましくは少なくとも約7.75セル/cm²)であるべきである。

本発明の別の具体例によれば、壁中の相互連絡されるオープンポロシティの容積およびオープンポロシティを形成する気孔の平均気孔直径は、第8図の点1-2-3-4を結ぶ(好ましくは同図の点1-5-6-4を結ぶ)境界線により限定される帯域内に存する特徴がある。かかる気孔率および気孔直径は慣用的な水銀一貫入ポロシメトリにより決定される。

これらの製品を製造するための材料として、米国特許第3,885,977号に開示される範囲よりも狭い組成範囲を含むマンガン含有鉱物パッチ組成物から、コーディエライト結晶構造および低い熱膨張係数を持ち十分な密度を有する特徴のある焼結生成物を形成できること

が判明した。

更に、予備反応されたコーデイエライト材料がセラミックパッチ材料の少なくとも50重量%（特に50-95重量%）を構成する場合に不透質マンガ含有コーデイエライト焼結生成物をより一層経済的に望ましく製造できることが判つた。

この材料は、主要および一次結晶相がコーデイエライト結晶構造であり、約1.7-2.4 RO・1.9-2.4 Al₂O₃・4.5-5.2 SiO₂の分析モル組成を有し、そして

- (a) ROがROに対するモル%で表わして約55-95%のMnOおよび5-45%のMgOを含む、完全に生のセラミック材料、および
- (b) 少なくとも約50重量%の予備反応コーデイエライト材料を含み、残りが生セラミック材料であり、この材料中のROがROに対するモル%で表わして約5-40%のMnOおよび60-95%のMgOを含む、

（64行）に記される工合にNiO, CoO, FeOまたは（および）TiO₂の如き他の酸化物で置換できる。従つて、本明細書中のMgOの記述はかかる任意的に用い得る部分的置換物を本発明に包含するように意図される。

本発明の生成物は焼結して不透質状態になるのみならず、約15-20×10⁻⁷/°C（25-1000°C）の程度の典型的な低い熱膨脹率（CTE）を示す。これらは、米国特許第3,790,654号、第3,899,326号、第3,900,546号および第3,919,384号の方法によるハネカム構造物の製法、および同様の低いCTEを持つコーデイエライトハネカム構造物の結合または充填用のセラミックセメントの製造に特に適切である。特に、ハネカム構造物の形の本発明の生成物は、工業用熱回収ホイールを構成するのに有用である。

本発明の別の態様として、前記生成物の結合用のセメントが提供される。

一定組成のセラミック基剤に別の一定組成のコーデイエライトシヤモットを播種し、それに、

から選択される鉱物パッチ組成から作られる不透質素焼結マンガ含有セラミック生成物を与える。

完全に生のセラミック材料から製造された本発明の生成物の場合には、ROの比をMnO約74-90モル%およびMgO10-26モル%とした生成物がより一層望ましい。

生セラミック材料と予備反応コーデイエライト（Cprereacted cordierite）材料との混合物から製造された本発明の生成物の場合には、ROの比をMnO約6-15モル%およびMgO85-94モル%とした生成物がより一層望ましい。更に、予備反応コーデイエライト材料が鉱物パッチ組成物の約80-90重量%であるのが好ましい。

本発明の最も好ましい形態におけるモル組成は約1.9-2.1 RO・1.9-2.1 Al₂O₃・4.9-5.1 SiO₂である。

所望ならば、前記の処方におけるMgOを部分的に、米国特許第3,885,977号（2欄、55

焼成時にセメントを発泡させて発泡セラミック素材を生じるのに有効な量の発泡剤を添加することによつて、焼結コーデイエライト発泡セラミック素材を形成できる発泡性粒状物セラミックセメントを製造できることが判つた。

このセメントは1-40重量%のコーデイエライトシヤモット、99-60重量%のセラミック基剤および発泡剤からなる。基剤は、約1.7-2.4 MO・1.2-2.4 Al₂O₃・4.5-5.4 SiO₂からなる分析モル組成を有しMOがMOに対するモル%で表わして約0-55%のMgOおよび少なくとも45%のMnOを含む生セラミック材料である。焼粉は、前もつて焼成微粉砕されそして約1.7-2.4 RO・1.9-2.4 Al₂O₃・4.5-5.2 SiO₂からなる分析モル組成を有し、ROがROに対するモル%で表わして0%から、MO即ちMnOのモル%よりも約20モル%低いモル%値までの量のMnOを含み、残りが実質的にMgOであるようなセラミック材料である。MOとROのいず

れかまたは両方における少量の MgO を、本明細書で参照した米国特許第 3,885,977 号に記載される如く NiO , CoO , FeO および TiO_2 の如き等モル量の他の酸化物で置換えることができる。発泡剤は、ほぼセメントの発泡温度、即ちシャモットおよび基剤がガスによる発泡に適切な軟化状態となる温度にて分解してガスを放出する種々の物質から選択できる。かかる物質としては、好ましくはシャモットまたは（および）基剤中に存するカチオンの炭化物炭酸塩硫酸塩等の如き化合物がある。炭化珪素が好ましい発泡剤であり、シャモットと基剤の合計に対して約 5 重量%の実用量までの有効量のいずれにても（通常は少なくとも 0.25 重量%）使用できる。これより多い量を用いることもできるが付加的便益はなく、しかしこの場合には発泡素材中のセラミック量が希釈される。全般に 1-2 重量%の SiC （シャモットと基剤の合計に対する重量%）が好ましい。

くして発泡温度でのシャモットによる適切なコーディエライト結晶化播種効果が確保される。かかる効果を高めるには、基本組成物の MO が約 1.5 モル%以下の MgO を含むのが好ましい。

約 1.8 - 2.1 $RO \cdot 1.9 - 2.1 Al_2O_3 \cdot 4.9 - 5.2 SiO_2$ の分析組成を有し、 RO が 8-12 モル%の MnO を含み残りが MgO であるようなシャモットが最も好ましい。

所望ならば、シャモットと基剤の合計に対して 5 重量%程度までの少量の慣用的融剤をセメント中に任意的に含めることができる。かかる融剤は、本明細書にて参照された米国特許第 3,189,512 号および第 3,634,111 号に例示されている。

本発明は、新規な焼結コーディエライト発泡セラミック素材を具現するセラミック構造物、および構造物中にかかる素材を備える方法をも包含する。この構造物は、小間隔を保つ少なくとも 2 つのコーディエライトセラミ

発泡セラミック素材中でコーディエライトを完全に結晶化させるために、セメント中のシャモットが少なくとも 5 重量%であり相応して基剤が 9.5 重量%を超えないのが得策である。好ましい比率はシャモット 5-20 重量%、基剤 9.5-80 重量%である。

本発明は化学量論的コーディエライト帯域と非化学量論的共融コーディエライト帯域の両方を包含する前記のモル組成範囲内の基本組成物を広範に利用できるが、約 1.7 - 2.4 $MO \cdot 1.9 - 2.4 Al_2O_3 \cdot 4.5 - 5.2 SiO_2$ となる分析モル組成を有し MO が前記の如くである、全般に化学量論型の基本組成物を用いるのが好ましい。かかるモル組成が約 1.8 - 2.1 $MO \cdot 1.9 - 2.1 Al_2O_3 \cdot 4.9 - 5.2 SiO_2$ であり MO が全て MnO であるのが最も好ましい。

MO と RO 中の MnO の必要最小差が約 2.0 モル%であることにより、基剤の融点よりも適切な程度に高い融点をシャモットが持ち、斯

ク表面を広く含み、これらの表面間の間隙中にそれらに結合した素材を有する。またこの方法においては、セメントをかかる表面間に配置し、次にこの配置されたセメントを持つた構造物を約 1160-1325℃の範囲の発泡温度に焼成し、しかる後冷却してセメントを発泡セラミック素材に転化する。特に流体に対して実質的に不透質の発泡セラミック素材を得るために、1170-1250℃の範囲の発泡温度が好ましい。これより低い温度では、適切なセメント発泡が生じない。また、少なくとも約 100℃/時間（好ましくは少なくとも約 200℃/時間）の加熱速度で発泡温度に焼成するのが望ましい。これよりはるかに低い加熱速度（例えば 50℃/時間）では、セメントのセラミック成分が発泡に十分な程度軟化する前に発泡剤ガスの損失を引起す悪影響が生じる。

第 1 図の炉過器体 1 は、複数セル 3 を限定する交差した均一な厚さの壁 2 の母材を有

した気泡またはハネカム構造(単体)を含む。セル3は入口端面4と出口端面5との間の戸過器体1内で長手方向に相互に平行に伸びている。普通はフィルター体1は尚壁またはスキャン6をも有する。入口群の交番セル7は入口端面4で開放し、出口端面5に隣接した所で閉鎖手段8により閉鎖、封止または閉塞される。手段8は、壁2に付着し面5から手段8の端面9まで内側へ小距離だけ伸びたシーラントまたはセメント素材であることができる。他の交番セル10は出口群を形成し出口端面5で開放し、閉鎖手段11により入口端面4に隣接する所で同様に閉鎖される。閉鎖手段11も同様に面4から手段11の端面12まで小距離だけ内側へ伸びている。かように、端面4および5の所で見ると、交番開放および閉鎖セルは格子縞またはチェッカー盤配列をなす。

手段8および11を含めた戸過器体1は、壁2が必要な相互連絡したオープンポロシテ

ことによつて壁2に必要なオープンポロシテを設計することもある。

戸過器体1はどの適切な技法によつても製作できる。戸過器体(栓8, 11を除く)を米国特許第3,790,654号、第3,919,384号および第4,008,033号に開示される方法で焼結性混合物の押出によつて作るのが好ましい。かかる生押出ハネカム体を次に、米国特許第3,899,326号に開示される方法で焼成して焼結状態にする。

次に焼結性または他の適切な混合物をセル3の適切な端部に圧入して栓手段8, 11を焼結単体1内に形成できる。例えばかかる混合物を加圧空気作動式シーラントガンで圧入でき、ガンのノズルは、混合物をセル端部に押出して閉塞するように端面4, 5の適正なセル開口部に位置決めされ得る。効果的に製造するように各面4, 5の複数のまたは全ての交番セルに閉塞混合物を同時に圧入するため、適切な組立または位相決めされたかか

イを持ち手段8, 11が全般に流体不透過性であるような適切な材料で作られ得る。かかる材料としては、セラミック(全般に結晶質)、ガラスセラミック、ガラス、金属、サーメット、樹脂または有機重合体、紙または編織布(充填物含有または不含有のもの)等およびそれらの組合せ物を挙げ得る。壁2およびスキャン6については、焼結を引起すために焼成せしめられた後に多孔質焼結材料を生じる物質特にセラミック、ガラスセラミック、ガラス金属または(および)サーメットの可塑性成形性および焼結性微粒子または(および)短繊維から作るのが好ましい。所望ならば(成形性粒子バッチまたは混合物用の揮発性可塑剤/結合剤の他にも)、適切または慣用的な不安定または可燃性(焼失)添加剤を成形性および焼結性混合物中に分散して、壁2の焼結材料中に適切で十分なオープンポロシテを備えることができる。更に、米国特許第3,950,175号に記載の如くに原料を選択する

るガン(または複数のガン)のシーラントノズル列を使用できる。焼結性または他のヒートセット混合物で閉塞した後に戸過器体1を焼成すると、壁2の隣接部分に密着した硬化閉鎖手段8, 11が生じる。これらの栓8, 11は、戸過器体1を通過すべき流体に対して実質的に不透過性である。

所望ならば、シーラント混合物特にセラミックセメントをセル3の端部に圧入する前に単体1を焼成または焼結するのは必ずしも必要でない。例えば適切に選択されたセラミックセメントの焼成または発泡温度と実質的に等しいまたは非常に近い焼成温度を持つセラミック材料で単体1を作ることができる。この場合には、単体が未焼成または生の状態であるうちにセメントをセル端に圧入できる。しかる後生セメント栓付きの生単体を、適切な温度または単体およびセメント(発泡が特徴である場合にはその発泡を含む)の焼結をもたらすのに適切な範囲内の温度に焼成する。

第2図はセル3の縦列(第1図の面A-A)およびセル3の水平列(第1図の面B-B)の両方における濾過器体1内の流体流動パターンを示す。流体流動は矢印線13で示される。かように流体13は入口端面4から入口セル7に入るが、栓8の端面9の閉塞効果の故に流体はある圧力下に、セル7の頂部、底部および両側にあるセル壁2内の気孔またはオープンポロシティを通過する。流体13が全セル壁2全体を通過する一方、セル壁の気孔率は粒状物を多孔蓄積物(これは濾過器体1の交換前にセル7の全てを満たすこともある)として気孔内および細孔上に拘束するように作用する。全セル壁2全体が独特な優れた濾過能力を示す濾過器として作用することが判る。入口端面4に隣接する栓11の端面12は流体が逆方向に流れないようにするから、セル10に流入した流体13は次に出口端面5でこれらのセルから流出する。又、栓11は、流体13が緩急にセル7および壁2

を通過せずに直接セル10に入るのを防ぐ。

セル3の横断面形状を第1図の如き正方形にするのが好ましいが、他の適切な形状のいずれをも用い得る。かかる他の形状の例を第3-6図に示す。第3図のセル3aは等辺三角形の横方向幾何形状のものであるが、直角三角形の形であることもできる。第4図のセル3bは偏菱形の横断面形状を持つが、任意的には菱形であつてもよい。同様に、正方形の代りに矩形で横方向セル形状を形成できる。製造がさほど容易でない横方向セル形状を第5図に示すが、これは反復配列した四辺形のセル3cを構成する。これらの多角形の各々において、小角度の角での不均一な粒状物蓄積を避けそして端面4, 5に隣接した所での交番セルの適正完全な閉塞を可能とするために、交差壁2が60°以上の夾角を形成するのが好ましい。又、ハネカム濾過器体の機械的強度を高めるために、セル壁2の形成材料と同じまたは類似した材料でセル角に肉付けし

またはわずかに充填するのが望ましい場合もある。この後者の考えを拡張して、現在のところさほど望ましくはないが第6図の如き形状にすることもでき、この場合にはセル3dは円形の横方向形状を持つ。壁2は、最も薄い部分2aからより一層厚い(最大肉付けされた)部分2bへ突質的に均一に変化する工合に、全体にわたつて突質的に均一な厚さを持つ。後者の考えの別の代替法としては長円の横方向セル形状が考えられる。或目的のために望むならば、複数の横方向セクター(例えば扇状またはパイ/楔形-すなわち扇形のもの)を有した濾過器体を作り、1つまたは複数のセクターにおける横方向セル横断面積がもう1つのまたは他の複数のセクターにおけるかかる面積よりも大であるようにし得る。異なる横方向セクターに反復配列の異なる横方向セル形状を採用することも考え得る。

横方向セル形状に関する濾過器体の全ての変形において、入口端面で閉塞されたセルが

出口端面で開放されそしてその逆になされるような工合に格子縞配列にて交番セルが各端面に隣接した所で閉塞される。又、かかるセルの横断面積は、約2-93セル/cm²の範囲の横方向セル密度を備える寸法にするのが望ましい。相応して、約0.05-1.27mmの範囲の厚さの薄壁を作るのが望ましい。

本発明の1つの具体例として、個々に約5マイクロメートル乃至0.05マイクロメートルの大きさであり得る炭質粒状物による大気汚染を避けるために、ディーゼル機関排気ガスから炭質粒状物を除去する濾過装置が提供される。第7図は典型的なかかる装置を示し、これは容器または缶20内に保持された濾過器体1を含む。濾過器体1は第1図に示すものと同じであり、スキャン6、入口端面4から伸びて栓8で閉塞された入口セル7、および出口端面5で開放した出口セル10を有する。缶20は内燃機関の排気系に接触酸化器ハネカム基体を取付けるのに採用される慣用的な

缶（米国特許第3,441,381号参照）と同様のものである。缶20は各々戸過器保持部23, 24で形成された2つの部分21, 22、導管接続具25, 26、各々接続具25, 26を部分23, 24に接続する円錐部27, 28、および合いフランジ29, 30を有する。合いフランジ29, 30は（例えば図示されないボルトおよびナットにより）機械的に共に締付けられて缶を適切に使用状態に組立てた状態に保ち、戸過器体1の交換時に缶20を開くためにはずされ得るようになされる。L形横断面の内部環状取付部材31, 32は、各々面4, 5に接触して戸過器体1を缶20内の適正な固定軸方向位置に保つように、各々部分23, 24に締付けられる。戸過器体1に対する機械的衝撃や振動を緩和するために、メタルメッシュ、耐火繊維等の包装材料またはマット33で戸過器体1を囲むのが普通望ましく、マット33は戸過器体1と部分23, 24との間の環状空間を満たし得る。

に放出され得る。望ましいならば（特に缶20を排気マニホールドから少し遠くの排気導管に沿う下流側に配置する場合に）、缶20内に燃焼点火装置を配置でき、例えば予熱プラグを円錐部27内にまたは電気ヒーターを戸過器体1の中心軸内に（米国特許第3,768,982号の装置と同様のもの）配置でき、戸過器体1の上流地点で缶20内に二次空気を注入して、缶20から戸過器体1をはずさずに戸過器体1を再生するのを補助できる。又、戸過器体1の壁2上にまたは壁2内に（接触酸化器ハネカム基体と同様に）触媒物質を置いて、戸過器体1内の燃焼再生を容易にできる。通常使用においては、ディーゼル機関はしばしば高速回転（rpm）されるが、これは戸過器体1の交換のために缶20を幾度も開く必要性を生じること無く戸過器体1の反復再生燃焼を引起すのに十分な熱（例えば400-500℃またはそれ以上）を発生させるのに寄与できる。但し、取りはずした戸過器体1を空気

戸過器体1からの熱損失および部分23, 24の過熱を減少とするためにガラスまたは鉍質鉛マットの如き断熱材料34の層をも戸過器体1の囲りに巻くことができる。

接続具25, 26はディーゼル機関の排気ガス導管に適切に（例えば溶接またはガスケット付の機械的継手により）締付けられる。缶20を機関排気マニホールドから少し遠くの下流側の排気ガス導管内に配置して導管の一部を形成するようにできるが、缶20を排気マニホールド出口の近くまたは出口部に配置するのが望ましい。後者の配置によると、排気マニホールドから出た時のより一層高温の排気ガスを利用して、ガス中の過剰量の空気を用いて、戸過器体1中に拘束された炭質粒状物を燃焼させて更にガス状燃焼生成物を形成することにより、戸過器体1の再生を容易にできる。このガス状燃焼生成物は、次に戸過器体1を通過して流出し、接続具26を経て、接続具26に締付けられた尾筒（図示されず）

で逆フラッシングして粒状物の殆んどを戸過器体1から収集袋に吹き流し、次に高温空気を戸過器体1に通過せしめることによつて完全に再生し、缶20内に取付けできる。

本発明の別の具体例においては、相互連絡したオープンポロシティの容積およびオープンポロシティ形成気孔の平均直径は、第8図の点1-2-3-4を結ぶ境界線で限定される帯域内に存する。

好ましい具体例においては、壁の厚さを約1.5mm以下とし、第8図の点1-5-6-4を結ぶ境界線で限定される帯域内の、相互連絡したオープンポロシティの容積およびオープンポロシティ形成気孔の平均直径を用い、少なくとも約1.5セル/cmの横断面セル密度の構造物とする。

別の得策な具体例では、壁厚を約0.3mm以上、更に好ましくは約0.635mm以下にし、セル密度を少なくとも約7.75セル/cmにする。

これらおよび他の製品用の密なコーディエ

ライト焼結製造は、制御台以内でコーディエライト結晶構造中の MgO を部分的に MnO で置換えることによつて達成される。この置換により、十分な密度を達成できる焼結温度範囲が下がりそして広くなることによつて、コーディエライトパッチ材料の焼結性が大幅に増す。全般に完全に生のセラミック材料を含む鉱物パッチ組成物を十分な密度に焼成する段階は約 $1200-1300^{\circ}C$ でなされ、一方予備反応コーディエライト材料を含む鉱物パッチ組成物は約 $1250-1410^{\circ}C$ で不透質状態に焼結される。又、鉱物パッチ組成物中に予備反応コーディエライト材料が含まれる場合には、不透質生成物の形成に必要な最小酸化マンガン量は約0.6重量%であり、一方完全に生のセラミック材料を含む鉱物パッチ組成物については最小約12.6重量%である。従つて予備反応コーディエライト材料を含む鉱物パッチ組成物を用いると、より一層耐火性の生成物が生じ(酸化マンガンを含まない

過剰のコーディエライトと同様に)、十分な密度をもたらすのに必要な酸化マンガン量がより一層少なくて済むという便益がある。更に、予備反応コーディエライト材料を含む鉱物パッチ組成物では全般に焼成収縮が少ない。

完全に生のパッチ材料を有し MnO のモル比率が低く過ぎる(即ち RO の55モル%より少量)か、または予備反応コーディエライト材料の含有量が低く過ぎる(即ち鉱物パッチ組成物の50重量%より少量)か、または少なくとも約50重量%の予備反応コーディエライト材料を含み一方 RO に対して5-40%の範囲外の MnO モル比率を有するかのいずれかの鉱物パッチ組成物では、十分な密度の達成が不可能であるかまたは確実でない。完全に予備反応されたコーディエライト材料の鉱物パッチ組成物は約 $1410^{\circ}C$ で十分な密度に焼成され得るが、しかし不透質生成物への成形および焼成の前にかかるパッチ材料を十分に微細に粉砕するための余分な費用を要す

る。

本発明の不透質焼結生成物は、前記に明示されるモル組成限界内で起こる如き一次コーディエライト相以外の相を少量含み得る。

前記の本発明の密なコーディエライトセラミックの記載における用語の意味は次の通りである：

- (a) 「十分な密度」および「不透質」は、全般に1970年1月22日現在有効なASTM Designation C20-70に定義される如き見掛気孔率用陰湯試験または慣用的水銀ポロシメトリ試験(本発明の生成物については両試験法共に実質的に同じ結果を与える)により測定して1容量%未満のオープンポロシテを示すセラミック体の状態を意味する；
- (b) 「生の」は、別のパッチ成分と予備反応せしめられていないが、熔融すること無く個々に煅焼または焼成されていてもよく、または未焼成であるセラミックパッチ材料

の状態を意味する；

- (c) 「予備反応(された)」は、2種またはそれ以上の原料間の反応によつて形成され、原料の熔融は高々少量だけに起きているセラミックパッチ材料の状態を意味する；
- (d) 「鉱物パッチ組成(物)」はセラミック材料の全てが生または(および)予備反応されているセラミックパッチ組成(物)を意味する。

例

米国特許第3,885,977号および第4,001,028号に開示される種類のコーディエライトセラミック材料は全般にディーゼル粒状物トラップフィルターに用いるのに好ましい。何故ならば、内燃機関排気系の燃焼基体としての用途で以前に判つた如く、これらの材料はディーゼル機関の系を含めたかかる系内で受ける熱的、化学的および物理的条件に耐えそして耐久性を示し得る性質を持つからである。図1に示すコーディエライトパッチ組成物を用

いて、正方形横断面セルを持つ一連の通過器ハネカム試料を押出し形成した。これらの試料を次に乾燥し、全般に下記の代表的焼成法に従って焼成した。

表 1

パッチ組成—セラミックおよび黒鉛原料合計に対する重量%

原 料 (a)	試 料												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L-M	N
ジョーア—カリン—ハイライト MP 粘土 (APS 9.7)	25.15	20.96						19.31	20.96			20.96	19.70
ジョーア—カリン—カレンツクス LL 粘土 (APS 1.9)	21.17	17.64						16.35	17.64			17.64	16.58
フイツァー—MP 96-28 磨石 (APS20)	40.21	33.51						30.85	33.51 ^d			33.51 ^e	31.49
フルツ A-2 フルツ (APS 5.8)	13.47	11.22						10.46	11.22			11.22	10.54
フスリ 4012 黒鉛 ^(b)	—	16.67						23.03	16.67			16.67	—
フスリ A-99 黒鉛 ^(c)	—	—						—	—			—	21.69
マカルロース 結合剤 / 可塑剤	4.0	4.0						4.0	4.0			4.0	4.0
スプリン酸 アルカリ 押出助剤	0.5	0.5						0.5	0.5			0.5	0.5
蒸留水可塑剤	32.5	31.0						30.5	26.5			28.0	34.0

(a) APSは平均粒度(マイクロメーター)を示す。

(b) 粒度(重量%) : 1.4 μ+120 μ, 21.1 μ+120 μ+140 μ, 53.9 μ+140 μ+200 μ, 13.6 μ+200 μ (米国標準部)。

(c) 粒度(重量%) : 97 μ+325 μ (米国標準部)。

(d) +150 μ (米国標準部) 篩分け部分のみ。

(e) 50 重量%の未篩分部分+50 重量%の+150 μ (米国標準部) 篩分け部分。

約60時間以内に80℃から1425℃に昇温する。

1425℃に約10時間保つ。

約24時間以内に1425℃から室温に冷却する。

焼成したままの試料の壁は、表2に示す代表的なオープンボロシティおよび平均気孔直径を持ち、これらの値はパッチ組成に用いた黒鉛(焼き尽した材料として)および滑石の変化と特別な関係を持って試料によつて異なつた。

試 料	表 2	
	オープンボロシティ (容 量 %)	平均気孔直径 (マイクロメーター)
A	3.5	4
B	44.5	9
C	41.3	10
D	48.0	11
E	48.5	1.3
F	47.7	1.3
G	46.8	1.2

H	65.6	11
I	65.8	15
J	38.8	35
K	37.2	35
L	36.7	23
M	44.7	22
N	54.6	6

空気作動式シーラントガンを用いて交替セル端に可塑成形性セラミックセメントを圧入することにより、前記の如くに焼結試料の交替セル末端に栓を形成した。シーラントガンへ適用された操作空気圧の時間を測ることによつて、閉塞セメントのセル端圧入量を制御した。この手段により、セル端面からセル内への深さまたは長さが約9.5—13mmの範囲のセメント栓を全般的に作つた。

前記の試料について採用された好ましい閉塞セメントは、本発明のマンガン—マグネシウムコーデイエライト発泡タイプのものであつた。特に、前記の試料に用いられた好まし

い発泡セメントは、下記表10の試料6に従うパッチ組成を持つものであつた。圧入セメント栓付の前もつて焼成された試料を次に全般的に下記に従つて焼成した。セメントパッチ中のMn-Mgコーディエライトシヤモットは、本発明に従うマンガン含有の密なコーディエライトであつた。特に、シヤモットは次のパッチ組成(セラミック原料合計に対する重量%)で作られた。

試料Aシヤモット(=200メッシュ)	84.48
ジョージア・カオリン・カオベーク 10粘土(APS10)	10.00
ペーカ-MnCO ₃ 粉	4.15
ペンシルバニア・ガラス・サンド・ミメシル シリカ(APS5)	0.78
フイツァーMP96-28滑石(APS20)	0.59
メタルセロース結合剤/可塑剤	4.0
ステアリン酸アルカリ押出助剤	0.5
炭留水可塑剤	26.0

このMn-Mgコーディエライトシヤモットを全般的に試料Aと同じ焼成法に従つて焼成し、但し最大温度を1425℃ではなく1405℃と

した。

前記の圧入セメント栓付の前もつて焼成された試料を、全般的に下記の代表的焼成法に従つて焼成した。

約6時間以内に室温から1210℃に昇温する。

1210℃に約30分保つ。

約18時間以内に1210℃から室温に冷却する。

セメントは焼成中に発泡してセル壁への良好な封止状態を出現し、且つ全般に流体不透質栓を生じた。発泡作用により、非発泡性セラミックセメントが示すような通常の乾燥焼成収縮が妨げられた。

前記の発泡セメントは栓形成に好ましいが、他の適切な発泡性および非発泡性セラミックをも使用できる。排気系の熱条件および化学的および物理的異容の下で耐久性があるものであれば、非セラミックセメントまたはシーラントをも使用できる。

前記の如くして作った種々のセル密度、壁厚および外部寸法(直径および長さ)の戸過器試料を、一定の速度および負荷条件で水ブレーキ動力計で運転される1980オールズモビル350CID(立方インチ排気容量)ディーゼルV-8機関の排気系内で試験した。1000rpmの駆動軸速度を用いたが、この値は40mph(6.4Km/時間)の車両路上速度に等しい。用いた負荷は100ft-lbs(約136ジュール)トルクであり、この値は水平な平坦路面上の一定な40mph(6.4Km/時間)速度での、基本車両道路負荷より高い負荷に等しい。この基本道路負荷より高い負荷は、加速運動および路面平坦状態の変化のために実際のまたは通常見られる道路負荷が通常基本道路負荷よりも高いことから考えて、より一層実験的な単位時間当り排気粒状物容積を与える。戸過器試料の試験を始める前に機関が常用運転温度に達するまで暖機運転した。

戸過器缶を機関排気マニホールドから約2.1m下流側に配置した。缶内の各戸過器内の排気ガス流速(4つの気筒からの排気ガス)は約1.0-1.1立方メートル/分の範囲でほぼ一定であつた。戸過器試料に起因する背圧(または試料両端間の圧力降下)を液圧計で測定し、試験中にその値が初期レベルから水柱140cmに上がるまで監視した。水柱140cmより高い背圧は適正な機関運転のために良くないことが機関製造者により明らかにされていたので、背圧が水柱140cmに達した時点で試験を止めた。かように、戸過器両端間の圧力降下が水柱140cmに達した時に、戸過器は前記の系内で単一運転におけるその最大有効戸過能力を示した。試験開始(戸過器内の排気ガス通過開始)から戸過器背圧が水柱140cmになるまでの合計時間を戸過器の運転時間と呼ぶことにする。

戸過器缶の下流側で排気ガス試料を採取した。缶内に戸過器が無い時の未戸過排気ガス

全量中の粒状物量(1マイル当りのグラム、即ち $g/mi.$)を、未 γ 過ガス試料中の粒状物量測定値から計算した。この粒状物量(粒状物基準量と呼ぶことにする)の変化は、系に及ぼされた水柱14.0cmまでの背圧範囲にわたって無視できる程度であることが判つた。種々の試験において粒状物基準量は0.17 $g/mi.$ 乃至0.24 $g/mi.$ であつた。缶内に γ 過器がある時の γ 過排気ガス全量中の粒状物残量($g/mi.$)を、 γ 過ガス試料中の粒状物量測定値から計算した。粒状物基準量と粒状物残量との差を粒状物基準量に対する百分率で表わし、これを γ 過効率計算値と称する。これに付随して、試験中の γ 過器重量増加(即ち初期未試験 γ 過器重量に対する増加)を粒状物基準量に対する百分率で表わした γ 過効率は、同一試験については前記の γ 過効率計算値とほぼ一致した。

表3に、15.5セル/ cm^2 の正方形セル密度、直径約9.3cmの外部寸法、30.5cmの長さお

よび表中に示した壁厚を有した一連の試験 γ 過器試料に関する初期圧力降下、運転時間および γ 過効率を示す。所定壁厚の殆んどの場合に、同一試料ハネカム体の2つの γ 過器を試験した。

表 3

壁 厚 mm	0.305	0.432	0.635
初期圧力降下(水柱 cm)			
試料 B	30.2/14.2	35.0/34.5	39.8/34.5
" D	29.4/24.8	28.2	40.5/29.7
" H	24.6/20.9	20.0/16.3	30.1
" I	—	11.6/10.0	—
" J	6.2/7.3	—	15.7/16.8
" K	8.1/8.0	9.5/9.9	17.4/17.6
" L	12.7	19.0/17.2	24.0/21.3
" M	11.0/11.7	29.0/23.7	23.4/21.7
" N	20.8/23.7	—	28.6/27.9

運転時間(時間)

試料 C	2.01/2.20	2.39/2.04	1.18/1.48
" D	3.40/3.8	3.17	1.89/2.3

試料 H	3.60/5.0	3.20/4.30	3.30
" I	—	4.50/4.90	—
" J	18.00/16.6	—	5.90/4.30
" K	8.80/11.3	5.40/5.70	2.17/3.00
" L	6.00	1.80/2.16	1.32/1.55
" M	7.80/8.50	2.67/3.00	1.39/1.78
" N	3.50/3.60	3.00/3.30	2.40/2.60

表3(完結)

 γ 過効率(%)

試料 B	—	91.3/95.0	—
" C	95.9/96.0	95.8/97.8	97.0/88.2
" D	94.6/95.3	96.0	94.6/95.0
" H	84.3/80.9	86.8/89.0	87.0
" I	—	69.7/60.1	—
" J	51.2/41.3	—	64.0/62.6
" K	57.5/46.4	66.8/62.3	78.1/77.6
" L	67.8	85.8/86.1	85.3/89.4
" M	66.8/70.3	87.0/84.9	88.4/87.6
" N	96.3/96.2	98.0/97.0	98.3/98.8

前記の試験に基づいて、最も実用的な γ 過器として好ましいのは、少なくとも75%の平均 γ 過効率および3時間の最小平均運転時間を示すものである。表3のデータにおいて試料D、HおよびNがこの好ましい部類に適合し、この部類は一層全般的には第8図の帯域1234により、最も好ましくは帯域1564(これらの番号の点を結ぶ境界線で示される帯域、その座標値は下記の如くである)により限定される。

点	座 標 値	
	オープンポロシティ(%)	平均気孔直径(μm)
1	68.5	1
2	33.0	20
3	52.5	20
4	90.0	1
5	39.5	15
6	62.0	15

かように、ディーゼル排気系に好ましい部類の戸過器は、最適な割合のオープンポロシティおよび平均気孔直径を持つ。

前記の試験データは又、所定外部寸法およびセル密度の戸過器の戸過効率を最大にすると運転時間が短くなる傾向があることを示す。しかし、運転時間は戸過器表面積に比例することが判つた。戸過効率への影響を避けるために、セル密度または(および)外部寸法を増すことによつて運転時間を短くすることができる。

表4の試験データ(前記の同じ試験から引出したもの)は、壁厚0.305mmおよび直径約9.3cmの戸過器の運転時間に対するセル密度および外部寸法の増加の効果を示す。正方形セル密度が3.1および46.5セル/cm²である戸過器の代表的初期背圧は各々水柱14.1/10.5および15.7cmであつた。試料Dと同様に、試料EおよびFも又第8図により示される戸過器の好ましい部類に入る。1mより

持つ試料D戸過器の試験結果によつても示される。その戸過器表面積は3.03m²であつた。この戸過器の初期背圧は水柱3.0cmであり、79%の戸過効率および23.1時間の運転時間を示した。

供試戸過器試料における蓄積粒状物状態を検査した。全般に蓄積粒状物は完全にかかる戸過器を満たしていた。戸過器内の種々の半径方向および軸方向位置に関して粒状物量における有意差は見られなかつた。これらの結果は大部分、これらの戸過器試料内の横方向正方形幾何形状のセル中に小角度の角が無いことに起因すると考えられる。更に、蓄積、粒状物の充填密度は戸過器試料全体にわたつて比較的一定であると推定され、直径約9.3cmおよび長さ30.5cmの試料では0.05-0.06g/cm³、直径約14.4cmおよび長さ30.5cmの試料では約0.09g/cm³であつた。

更に、戸過器試料中の粒状物蓄積は戸過器圧力降下に対して3段階の効果を持つことが

大きい戸過器表面積を持つ試料Fの戸過器に関する実験の試験データは得られなかつたが、かかる大型の試料F戸過器が3時間を超える運転時間を示すことはこれらのデータから明白である。

表 4

試料	セル密度 (セル/cm ²)	戸過器の長さ (cm)	戸過器の表面積 (m ²)	戸過効率 (%)	運転時間 (時間)
D	15.5	15.2	0.63	94.9*	0.65*
E	31.0	15.2	0.74	94.9	1.67
F	46.5	15.2	0.98	91.8	2.43
D	15.5	30.5	1.34	95.0*	3.6*
E	31.0	30.5	1.79	95.2	5.0

* 2 試験の平均値

戸過器の表面積がより一層大きいとより一層長い運転時間が得られることは、15.5セル/cm²の正方形セル密度、約14.4cmの直径、約30.5cmの長さおよび約0.432mmの壁厚を

観察された。第1段階はかなり実質的な著実な圧力降下の増加を包含した。その後の第2段階では圧力降下はそれよりはるかに低い速度で増加した。最後に第3段階(見たところ蓄積粒状物中の液体流路が完全に閉塞された時)では、圧力降下の増加は再びはるかに一層高い速度に加速した。これらの3段階は全て、直径14.4cmおよび長さ30.5cmの大型試料に通常見られ得る。しかし、小型試料はしばしば第1および第2段階を示すかまたは第1段階を示し、その後圧力降下は水柱140cmに達する。

約7.75セル/cm²の正方形セル密度および約0.635mmの壁厚を持つ戸過器試料Gにより、より一層低いセル密度の効果が示された。それらの大略外部寸法および試験結果を表5に示す。これらの結果は、より一層小さな戸過器表面積の故に、低セル密度により運転時間が減る傾向があるがしかしかかる傾向はより一層大きな外部寸法を採用することによつて

相殺され得ることを示す。第8図に示す如く、試料Gも戸過器の好ましい部に入らる。

表 5			
直径 (cm)	長さ (cm)	戸過効率 (%)	返送時間 (時間)
9.3	30.5	95.0	1.35
9.3	30.5	96.4	1.73
14.4	29.8	93.3	1.47

セル密度約7.75セル/cm²、壁厚約0.635mm、直径約14.9cmおよび長さ約17.8cmの試料A戸過器をも作つた。これは、短か過ぎる返送時間の指標となるかなり高い初期圧力降下を示した。しかし、セル密度または(および)外部寸法を増すことにより試料A戸過器における返送時間を改善できる。

熔融金属戸過器

本発明の別の具体例においては、熔融金属(例えばアルミニウム)を固体または鋳塊に鋳造する前に熔融金属中に捕えられた同伴固

る。出口部43は床49を有し、床49は入口床46より低く配設されて熔融金属が戸過器40を経て開口47内を容易に流れるようにする。慣用的封止手段50は開口47内に戸過器40を交換可能な工合に保持および封止し、斯くして熔融金属の全てが入口部42から出口部43へ戸過器40内を通過しそして戸過器40が実質的に同伴固体で満たされ詰まつた時に戸過器40を容易に新しい同様の戸過器と交換できるようにする。かように、未戸過熔融金属は鋳込スバウト51を経て入口部42に入り、戸過された金属は戸過器40から出て出口部43に入る。戸過器40は、第1図および第2図と同様に戸過器の入口および出口面に各々隣接した交番セル端に径52および53を備える。

本発明のこの具体例の一例として、前記を改良した状態で熔融アルミニウム戸過室を用いて、この改良した室の入口部と出口部の間に、直径約14.6cmおよび長さ約15.2cmの

体粒状物により引起される金属鋳造品の欠陥を回避するために熔融金属からかかる粒状物を除去するための戸過装置が提供される。かかる粒状物は個々に10-20マイクロメートル程度の寸法のものであり得る。第9図は典型的な形のかかる装置を示し、これは熔融金属戸過室41(本明細書にて参照される米国特許第4,024,056号に開示される種類のもの)内に保持された戸過器体40(第1図および第2図に示される種類のもの)を含む。室41は中間耐火壁44で分離された入口部42および出口部43を備える。壁44は、入口部42の床46に接続されてその一部を形成する基部45に連結している。基部45は入口部42から出口部43へ熔融金属を通すための開口47を含む。戸過器40は、その入口面48(第1図および第2図の戸過器体1の入口端面4に対応する部分)が開口47内の熔融金属流路の上流側、即ち入口部42側になるように開口47を横切つて挿入され

戸過器を備える。戸過器は試料Cと同様で約7.75セル/cm²の正方形セル密度および約0.635mmの壁厚を持つ。鋳造流入終了時にこの戸過器を取出して廃棄し新しい同様の戸過器と交換した。

必要な戸過器壁気孔率に加えて、熔融アルミニウムに対する良好な耐蝕/耐浸蝕性を持つ耐熱衝撃性の微小亀裂タイプのセラミックで前記の戸過器を作るのが好ましい。かかるセラミックとしては、ジルコニアスピネルセラミック、チタン酸アルミニウム系のセラミック等が挙げられ、特に望ましいのは60重量%のジルコニア相および40%のアルミン酸マグネシウムスピネル相である。

熱回収ホイール

本発明の別の具体例は、1つの流体流から熱を吸収してその熱を別の流体流に付与するための回転可能ハネカム熱回収(または交換)ホイールを包含する熱交換アセンブリである。本発明によれば、かかる流体中に懸濁した粒

状物の戸過器として付加的に作用するように慣用的熱回収ホイールを改良する。第10図に、前記の如くに戸過器として機能する改良した形の熱回収ホイール60(第1図および第2図の戸過器本体1と同様のもの)を慣用的アセンブリに組込んだ形を略図にて示す。ホイール60は、熱交換室内で慣用的摩擦封止およびダクト構造物62で分離された2つの流路内で流路を横切つて回転する。図示の如く、ホイール60を周にはさむ一対のダクトおよびそれらの流体流路内を(矢印で示す如く)第1流体が連続的に通過する。第1の冷流体は1つのダクトから低速回転ハネカムホイール60に入り、ホイールを通過する間にホイールから熱を吸収し、第1加熱流としてホイール60の下流の第2ダクト内を流れ続ける。第2流体は、ホイール60を周にはさむ別の一対のダクトおよびそれらの流体流路内を(矢印で示す如くに)連続的に通過する。第2熱流が1つのダクトから低速回転ハ

ネカムホイール60に入り、ホイールを通過する間にホイールに熱を与え、第2冷却流としてホイール60の下流の第2ダクト内を流れ続ける。かように、ホイール60の面63および64の各々は、ホイール60が第1および第2流体の流路間で回転する時に入口および出口面として交互に機能し、面63および64はダクトを出入する流体流れ方向に面している。ホイール60は又、2組の交番セルを限定するセル隔壁65を持つ戸過器を構成し、セル66は面63で開放しており、他のセルは栓67により面63に隣接した所で閉鎖されている。面64およびそれに隣接した所に逆の配列が存在する。

熱回収ホイール60は典型的には、内燃機関系または工業炉系の如き燃焼系の排気ガスである第2流体からの熱を再循環させるのに用いられる。本発明の最後に記した具体例によると、戸過器熱回収ホイール60は第2流体中に同伴する粒状物を除去するであろう。

しかる後にホイール60が第2流体流路から第1流体流路へホイールのセクター分だけ回転するにつれて、燃焼系用空気がホイール60のこのセクター内を第2流体と逆方向に通過してセクターから熱を取り(斯くして予熱空気となり)、ホイール60のかかるセクター中に捕集された粒状物を燃焼系へ吹き戻す。これらの粒状物は燃焼系内で酸化されて気体またはより一層小さな粒状物形態になる。更に、戸過器ホイール60は又、流入空気から粒状物を戸別しそしてまた燃焼系からの冷却排気ガスでかかる蓄積粒状物を排出する作用をも持つ。

通常のまたは既知のセラミック形成技法によつて本発明の不透明生成物を種々の形態に作り得るが、表6および表8に示す本発明の一連の試料は前記の押出および焼成法により好ましい形のハネカム構造物に作られた。パッチセラミック材料は(セラミック材料合計に対する重量%として)4.0%のメチルセル

ローズ可塑性剤/結合剤および0.5%のステアリン酸アルカリ押出助剤と乾式配合された。これらの混合物をミックスマラー内の水で可塑性化し、予備押出してスバグッティ状素材にすることによつて更に可塑性化および脱気した、しかる後に十分に可塑性化および圧縮されたパッチを押出してハネカム生形態にし、乾燥および焼成した。

表6および表8に、パッチセラミック材料から計算した分析モル組成をも示す。

表7は完全に生のセラミック材料を含む鉋物パッチ組成物から作られ1容量%より低いオープンポロシティを示す表6の試料1-4に関する焼結温度、焼成収縮およびCTEを示す。かかる温度は十分な密度のための大略最低温度であつた。

表 6

セラミック材料合計に対する重量%	試 料			
	1	2	3	4
ジョージア・カオリン・カオベーク 10 粘土 (APS 10)	16.50	16.45	16.47	16.49
ベンシル・ニア・ガラス・サンド・ミヌシル・シリカ (APS 5)	55.55	48.98	47.11	45.66
フィッツァー MP 40-27 滑石 (APS 3.5)	15.43	12.48	7.55	3.74
ベーカー 試薬 $MnCO_3$ 粉末	—	22.10	25.86	28.77
予備反応 コーデイレイト 材料 #1 (APS 9)	12.51	—	—	—
予備反応 コーデイレイト 材料 #2 (APS 8.8)	43.0	48.8	46.3	40.7
蒸留水可塑剤	—	—	—	—
分析組成 (モル%)				
MnO	12.8	14.5	17.4	19.8
MgO	9.4	7.9	4.9	2.5
Al_2O_3	22.2	22.5	22.4	22.3
SiO_2	55.6	55.1	55.3	55.4
MnO (ROに対する%として)	57.7	74.7	78.0	88.8
MgO (ROに対する%として)	42.3	35.3	22.0	11.2

(a) APSは平均粒度(マイクロメートル)を示す。

表 7

試 料	焼結温度(°C)		CTE $\times 10^{-7}/^{\circ}C$ 25 - 100 °C
	焼結温度(°C)	焼成収縮(%)	
1	1285	13.2	17.5
2	1300	19.7	19.7
3	1200	12.0	16.4
4	1200	19.4	18.4

試料1-4とは反対に、完全に生のセラミック材料で同様に調製されたがMOのモル比率がROに対して50モル%またはそれ以下である故に本発明の範囲外である他の試料は、過焼成を引起さない焼結温度で十分な密度を出現できなかつた。例えば約0.8 MnO \cdot 1.2MgO \cdot 2Al $_2$ O $_3$ \cdot 5SiO $_2$ (MnOはROに対して40モル%である)の分析モル組成を持つ試料は1240°Cの焼結温度で焼成された後に47容量%のオープンポロシティを示した。

表 8

セラミック材料合計に対する重量%	試 料				
	5	6	7	8	9
ジョージア・カオリン・カオベーク 10 粘土 (APS 10)	32.20	12.88	10.00	10.00	6.44
ベンシル・ニア・ガラス・サンド・ミヌシル・シリカ (APS 5)	2.55	1.00	0.78	0.78	0.50
フィッツァー MP 96-28 モンタナ 滑石 (APS 20)	1.90	0.76	0.59	0.59	0.38
ベーカー 試薬 $MnCO_3$ 粉末	13.35	5.34	4.15	4.15	2.67
予備反応 コーデイレイト 材料 #1 (APS 9)	50.00	80.00	84.48	—	90.00
予備反応 コーデイレイト 材料 #2 (APS 8.8)	—	—	—	84.48	—
蒸留水可塑剤	b	b	38	26	b
分析組成 (モル%)					
MnO	8.1	3.0	2.2	2.2	1.5
MgO	14.3	19.7	20.4	20.4	21.2
Al_2O_3	22.8	22.8	22.7	22.7	22.8
SiO_2	54.8	54.5	54.7	54.7	54.5
MnO (ROに対する%として)	36.2	13.2	9.7	9.7	6.6
MgO (ROに対する%として)	63.8	86.8	90.3	90.3	93.4

(a) APSは平均粒度(マイクロメートル)を示す。

(b) パンチをハネカム体への押出のために可塑性とするのに充分な量(試料7と同様)

表 8 の試料 5-9 は予備反応コーデイエライト材料を含む本発明の鉱物パッチ組成物を示す。予備反応コーデイエライト材料 #1 は米国特許第 3,885,977 号の焼成組成物 F と実質的に同じであるが、但し破碎および粉碎された粒状物形態で用いられた。予備反応コーデイエライト材料 #2 は米国特許第 4,001,028 号の焼成組成物 804 と実質的に同じであるが、但し破碎および粉碎された粒状物形態で用いられた。

表 9 に 1 容量より低いオープンボロシテイを示す表 8 の試料 5-9 に関する焼結温度、焼成収縮および CTE を示す。かかる温度は十分な密度のための大略最低温度であつた。

表 9			
試料	焼結温度 (°C)	焼成収縮 (%)	CTE × 10 ⁻⁷ /°C 25-1000 °C
5	1250	15.4	17.1
6	1390	14.6	17.8
7	1400	16-18	16.7
8	1400	16-18	18.0
9	1410	17.0	17.0

50 重量より少量の予備反応コーデイエライトを含むか、または MnO の量が実質的に R₂O に対して 5-40 モル% の範囲の外であり少なくとも 50 重量% の予備反応コーデイエライトをも含む他の試料は、十分な密度で確実に調製され得なかつた。

表 10 に示すパッチ材料を十分に混合して試料ペーストを形成することにより、本発明による一連の発泡性粒状物セラミックセメント試料を調製した。

試料 1-4 および 6 に関する粘土、シリカおよび MnO の組合せ基剤の分析モル組成は 1.84 MnO・2.04 Al₂O₃・5.11 SiO₂ であつた。試料 5 のかかる組成は 2.36 MnO・1.29 Al₂O₃・5.35 SiO₂ であつた。

表 10

パッチ組成-セラミック材料合計 (SiC を含む) に対する重量%

パッチ材料 (a)	試料					
	1	2	3	4	5	6
ジョージエーカオリン・カオベーク 10 粘土 (APS 10)	60.77	57.57	51.17	38.38	25.04	57.57
ペンシルバニア・ガラス・サンド・ミヌシル・シリカ (APS 5)	7.43	7.04	6.26	4.69	12.57	7.04
ペーカー 試薬 MnCO ₃ 粉末	26.80	25.39	22.57	16.93	22.39	25.39
Mn-Mg コーデイエライトシヤモット (95 重量% - 200 メッシュ)	5.0	10.0	20.0	40.0	40.0	10.0
ノートン RA 600 SiC (600 グリット)	1.96	1.91	1.80	1.60	1.60	1.0
メチルセルローズ 結合剤 / 可塑剤	2.4	2.3	2.0	1.5	1.5	2.0
蒸留水可塑剤 (c)	50-100					
発泡温度 - °C	1170	1185	1210	1250	1250	1185
熱膨脹率 (b) × 10 ⁻⁷ /°C	-	19.6	17.2	17.7	27.3	17.7

(a) APS は平均粒度 (マイクロメートル) を示す。

(b) 25-1000 °C

(c) 各接合実験に適切な種々のセメント粘度を与えるため、各試料の種々の実験により異なつた量。

表10のセメントパッチ中のMn-Mgコーデイエライトシヤモットは、本発明のマンガ含有の密なコーデイエライトであつた。特に、シヤモットは下記のパッチ組成（セラミックパッチ材料合計に対する重量％）から調製された；

Mg コーデイエライトシヤモット (95%—200 メッシュ)	84.48
ジョージア—カオリン・カオベーク10粘土 (APS 10)	10.00
ペーカ—試薬MnCO ₃ 粉末	4.15
ペンシルバニア・ガラス・サンド・ミヌル・シリカ (APS 5)	0.78
フィッツァーMP 96-28 滑石 (APS 20)	0.59
メチルセルローズ結合剤／可塑剤	4.0
ステアリン酸アルカリ押出助剤	0.5
蒸留水可塑剤	26.0

このMn-Mgコーデイエライトシヤモットを全般に下記の焼成法によつて焼成した；

約60時間以内に80℃から1405℃に昇温する。

Mn-Mgコーデイエライトシヤモットの分析モル組成は2.03 RO・20.4 Al₂O₃・4.92 SiO₂ でありROは9.7モル％のMnOおよび90.3モル％のMgOから成つた。

Mn-Mgコーデイエライトシヤモットについて記したのと同じパッチ組成から米国特許第3,790,654号および第3,919,384号に従つて幾つかのセラミックハネカム単体片を押出した。しかる後にこれらの押出された生ハネカム体を米国特許第3,899,326号に開示される如くに、そしてMn-Mgコーデイエライトシヤモットについて記したのと同じ焼成法により焼成した。表10に記した試料ペーストを、接合すべきこれらのハネカム片のコーデイエライト表面に適用し、しかる後にこれらのペースト塗布された表面を一層に押圧することによつて、一辺のハネカム片対を一層に接合した。これらの組合せ接合片対を少なくとも22—75℃の空中で乾燥し、しかる後に約300℃/時間の速度で表1に示す発泡

1405℃に約10時間保つ。

約24時間以内に1405℃から室温に冷却する。

Mg コーデイエライトシヤモット(Mn-Mgコーデイエライトシヤモット用のパッチ中のもの)は下記のパッチ組成（セラミックパッチ材料合計に対する重量％）から調製された；

ジョージア—カオリン・ハイドライトMP粘土 (APS 9.7)	25.15
ジョージア—カオリン・グロマックスLL粘土 (APS 1.9)	21.17
フィッツァーMP 96-28 滑石 (APS 20)	40.21
アルコア A-2 アルミナ (APS 5.8)	13.47
メチルセルローズ結合剤／可塑剤	4.0
ステアリン酸アルカリ押出助剤	0.5
蒸留水可塑剤	32.5

このMgコーデイエライトシヤモットを全般にMn-Mgコーデイエライトシヤモットの場合と同じ焼成法によつて焼成し、但し最高温度は1425℃であつた。

温度に加熱し、発泡温度に約1時間保ち、炉速度にて少なくとも200℃に冷却し、この時点で発泡接合片を炉から取出して外圍空気雰囲気中で更に冷却した。発泡セメント試料の熱膨脹率(CTE)を表10に示すが、これらの値は試料5のCTEを除いて片についての $18 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ (25—1000℃)の代表的CTEに非常に近かつた。

これらの焼結発泡セメント試料は全て、実質的に完全にコーデイエライトの結晶構造を有した。

3分で250℃から800℃に加熱しその後3分で250℃に冷却する50サイクルの循環熱衝撃試験に発泡接合片を供すると、セメント試料1—4および6での発泡接合片は良好な耐熱衝撃性を示し、セメント試料5での発泡接合片は中程度の耐熱衝撃性を示した。しかし、セメント試料5は、発泡試料5のCTEにより一層近いCTEを持つ片について良好に作用し、良好な耐熱衝撃性を示すと

考えられる。

同一および類似組成物から作られ前記のMgコーデイエライトシヤモットと同様に焼成された押出セラミツクハネカム体中のセルの端部を閉塞するのに、発泡性セメント試料6をも用いた。これらの場合にはMn-Mgコーデイエライトシヤモットは95重量%-325メッシュであり、2.0重量%のメチルセルロースおよび70.0重量%の水でセメントペーストを形成してペーストを生じた。このペーストを、適切な形のノズルを持つ空圧作動式シーラントまたはコーキングガンで対向セル壁表面間のセル端に圧入した。しかる後にこれらの生栓付の物体を全般的に下記の代表的焼成法により焼成した：

約6時間以内に室温から1210°Cに昇温する。

1210°Cに約30分保つ。

約18時間以内に1210°Cから室温に冷却する。

面図、

第8図は本発明の戸過器の組合せオープンポロシテイおよび平均気孔寸法のグラフ図（ディーゼル機関排気導管または系内の戸過器に関して本発明を実施する最良モードとして、かかる戸過器の帯域1234内の独特なオープンポロシテイと平均気孔寸法の組合せをも示す）、

第9図は溶融金属から粒状物または同伴固体を戸別するための本発明による戸過室の縦断面図、

第10図は本発明による戸過器構造物を備えた回転可能熱交換器または熱回収ホイールアセンブリの略図である。

- | | |
|-------------|--------------|
| 1……戸過器体 | 2……壁 |
| 3……セル | 4……入口端面 |
| 5……出口端面 | 6……スキャン |
| 7……入口群の交番セル | 8,11……閉鎖手段 |
| 9……手段8の端面 | 10……出口群の交番セル |
| 12……手段11の端面 | 13……流体 |

セメントは焼成中に発泡して、セル壁に良好に封止され全般的に流体不透質の焼結コーデイエライト素材を生じた。

セメント中のコーデイエライトシヤモットおよびSiCまたは他の発泡剤の粒度は所望に応じて変えることができた。例えばシヤモットは-20メッシュ程度の粗大なものでもよかつた。本明細書中のメッシュ寸法は全て米国標準篩シリーズによる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による戸過器体の好ましい具体例の一部切欠斜視図、

第2図は第1図の線および矢印A-Aおよび線および矢印B-Bの各々により示される各面についての断面図、

第3図-第6図は粒々の横断面セル形状を持つ本発明による戸過器体の4つの代替具体例の端面の図、

第7図はディーゼル機関排気ガスから粒状物を戸別するための本発明の戸過装置の縦断

- | | |
|----------------|---------------|
| 20……缶 | 23,24……戸過器保持部 |
| 25,26……導管接続具 | 27,28……円錐部 |
| 29,30……合いフランジ | 68……第1冷流体の流入流 |
| 69……第1加熱流体の流出流 | |
| 70……第2熱流体の流入流 | |
| 71……第2冷却流の流出流 | |

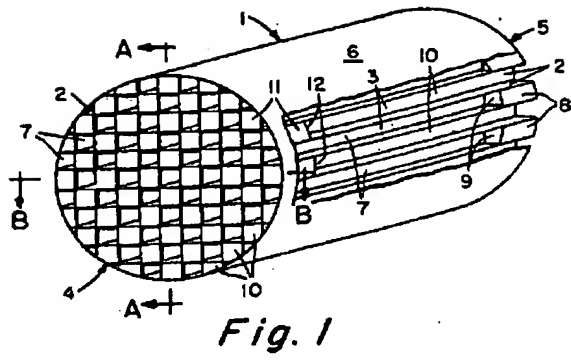


Fig. 1

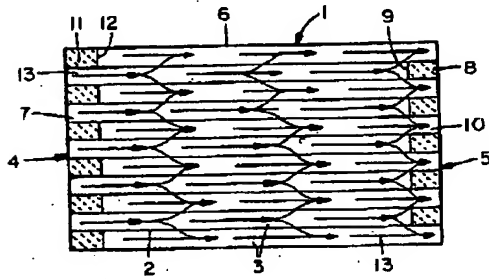


Fig. 2

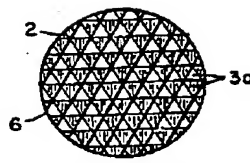


Fig. 3

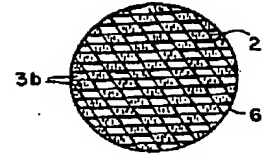


Fig. 4

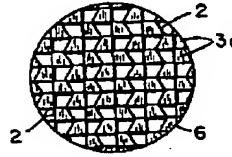


Fig. 5

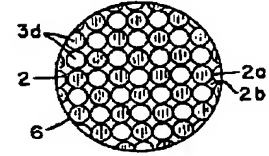


Fig. 6

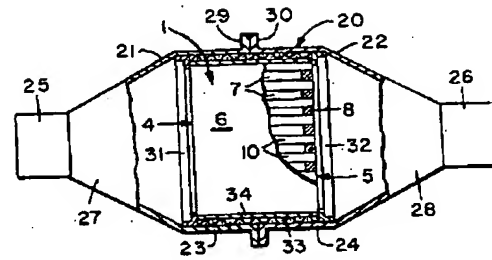


Fig. 7

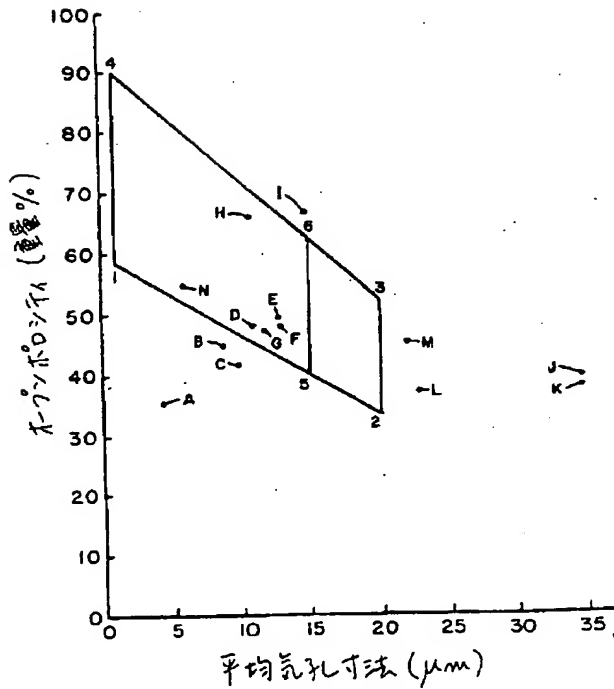


Fig. 8

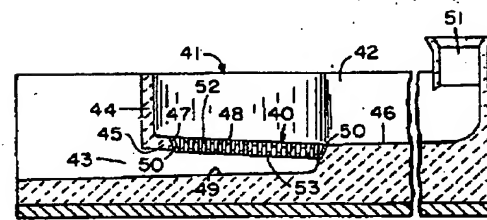


Fig. 9

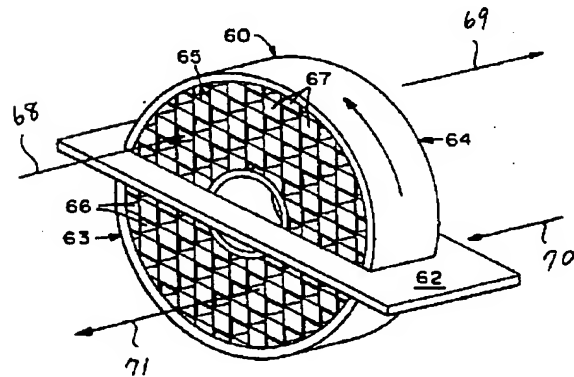


Fig. 10

第1頁の続き

手続補正書

昭和56年9月7日

優先権主張 ②1980年7月3日③米国(US)

④165611

②1980年7月3日③米国(US)

④165646

②1980年7月3日③米国(US)

④165647

⑦発明者 ロバート・ジョン・ペイスレー
アメリカ合衆国ニューヨーク州
コーニング・オーチャード・ド
ライブ17

⑧発明者 ウェイン・ハロルド・ピッチャー
・ジュニア
アメリカ合衆国ニューヨーク州
ビッグフラッツ・グリーン・ヴ
アレー・ドライブ302

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第104943号

2. 発明の名称

粒状物透過器およびその製造用材料

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所

アメリカ合衆国 ニューヨーク州
コーニング(番地なし)

名称

コーニング グラス ワークス

(氏名)

国籍 米国

4. 代理人

〒106 東京都港区六本木5-2-1

はうらいやビル702号 電話(475)2367

(7318) 弁護士 柳田 征史

5. 補正命令の日付

なし

6. 補正により増加する発明の数

なし

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄、
および優先権証明書

8. 補正の内容

- (1)「発明の詳細な説明」の訂正箇所を別紙の通りとする。
(2)優先権証明書を補充します。

9. 添付書類

優先権証明書および同紙特許庁各4通

昭和56年9月8日

1)明細書第17頁第6行

「英国特許出願」を「英国特許」に訂正する。

2)第24頁第9行

「(Cprereacted)」を「(prereacted)」に訂正
する。

3)第42頁第4行

「取付け」を「再取付け」に訂正する。

4)第62頁第5行

「液体」を「流体」に訂正する。

5)第67頁第20行

「第2熱流」を「第2加熱流」に訂正する。

6)第71頁 表6中第8行

「ペーカー試薬 $MnCO_3$ 粉末」を「ペーカー試薬
 $MnCO_3$ 粉末」に訂正する。

7)第76頁 表10中最終行

「与えるため、」を「与えるための、」に訂
正する。

同時に出版請求あり

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 56 年特許願第 104943 号 (特開昭 57- 35918 号 昭和 57 年 2 月 26 日 発行 公開特許公報 57- 360 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号
B01D 39/20		7148-4D
// B01D 46/00		7636-4D
B32B 3/12		6122-4F
G22B 9/02		7333-4K
F01N 3/02		6718-3G
F28D 19/00		8013-3L

8. 補正の内容

- 1) 「特許請求の範囲」を別紙の通り訂正する。
- 2) 明細書第14頁第13行、第15頁第8行および第17頁第12行
「小角度」を「内角度」と訂正する。
- 3) 同第16頁第20行
「小角」を「角度の内角」と訂正する。
- 4) 同第19頁第18～19行
「小角度」を「内角度」と訂正する。
- 5) 同第21頁第7行
「角度の」と「無い」の間に「内角の」を挿入する。

手続補正書

昭和57年10月13日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

特願昭56-104943号

2. 発明の名称

粒状物濾過器およびその製造用材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国 ニューヨーク州
コーニング (番地なし)

名 称 コーニング グラス ワークス

4. 代 理 人

東京都港区六本木5丁目2番1号

ほうらいやビル702号

(7318) 弁理士 柳 田 征 (特許) 1名)

5. 補正命令の日付

な し

6. 補正により増加する発明の数

な

7. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」お

よび「発明の詳細な説明」の欄



特許請求の範囲

- (1) 流体流中の懸濁系から固体粒状物を分別するための装置において、ハネカム構造の濾過器を備え、この濾過器が、構造物の入口端面と出口端面との間で長手方向に相互に平行に伸びた複数のセルを限定する多孔質薄壁の母材を有し、これらの壁は、流体が完全に壁を通して流れるのを可能としそして粒状物の殆んどまたは全てが壁内を完全に通過するのを防止するのに十分な容積および寸法の実質的に均一な相互連絡したオープンポロシティを含み、これらのセルの横断面形状は30°より小さな角度の内角を持たない実質的に均一な反復配列の幾何学形状を形成し、入口群のセルが入口端面で開放し出口端面に隣接する所で閉鎖され、出口群のセルが入口端面に隣接する所で閉鎖され出口端面で開放しており、入口群の各セルが出口群のセルとだけセル壁を共有し、出口群の各セルが入口群のセルとだけ

セル壁を共有していることを特徴とする装置。

- (2) オープンポロシティの容積およびオープンポロシティを形成する気孔の平均直径が、第4図の点1-2-3-4を結ぶ境界線によつて限定される帯域内にあることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の装置。
- (3) 構造物の各横方向セクター内の壁が実質的に均一な厚さを持つことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の装置。
- (4) 構造物全体内の壁が実質的に均一な厚さを持つことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の装置。
- (5) セルの横断面幾何学形状が四辺形、三角形または正方形配列のものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の装置。
- (6) 壁厚が約1.5mm以下であり、壁が、少なくとも約1μmの平均気孔直径を持つ気孔に

境界線によつて限定される帯域内にあることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の装置。

- (12) 壁が約0.05 - 1.27mmの範囲の厚さを持ち、セル密度が約2 - 93セル/cm²の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項または第11項記載の装置。
- (13) 壁厚が約0.3mm以上であることを特徴とする特許請求の範囲第12項記載の装置。
- (14) 戸過器の入口面がガス流路の上流側に面した状態で排気ガス通路を横切つて挿入され、ダイセル級排気ガス系の一部として用いられることを特徴とする特許請求の範囲第1 - 13項のいずれかに記載の装置。
- (15) 排気ガス流路が通っているハウジング内に分岐せしめられることを特徴とする特許請求の範囲第14項記載の装置。
- (16) 永戸過器溶融金属を含むための第1部分、戸過器溶融金属を含むための第2部分、第1部分から第2部分への溶融金属通路、お

よつて形成された少なくとも約25容積%の相互追接されたオープンポロシティを含み、構造物が少なくとも約1.5セル/cm²の横断面セル密度を持つことを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の装置。

- (7) 壁厚が約0.635mm以下であることを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の装置。
- (8) オープンポロシティが少なくとも約35容積%であり平均気孔直径が少なくとも約3.54mmであることを特徴とする特許請求の範囲第6項または第7項記載の装置。
- (9) セル密度が少なくとも約7.75セル/cm²であることを特徴とする特許請求の範囲第8項記載の装置。
- (10) セルの幾何学形状が正方形または三角形であることを特徴とする特許請求の範囲第9項記載の装置。
- (11) オープンポロシティを形成する気孔の気孔直径が第4図の点1-5-6-4を結ぶ

および戸過器の入口端面が溶融金属流路の上流側に面した状態で通路内に溶融金属流路を横切つて挿入された戸過器を含む通路を備えた溶融金属戸過器内に用いられることを特徴とする特許請求の範囲第1 - 13項のいずれかに記載の装置。

- (17) 2つの別々の流体流路を内部に有した熱交換室、1つの流体流路に第1熱流体を通しそしてこの流体流路から第1冷却流体を選び出すための一対のダクト、他の流体流路に第2熱流体を通しそしてこの流体流路から第2加熱流体を選び出すための一対のダクト、室内の2つの流体流路を横切つて挿入されそして回転可能な熱交換ホイールおよび戸過器の入口および出口面がこれらのダクトに出入りする流体流動方向に面した状態で戸過器を備えたホイールを含む熱交換アセンブリ内に用いられることを特徴とする特許請求の範囲第1 - 13項のいずれかに記載の装置。

- (18) 尹過器がセラミック材料³で作られることを特徴とする特許請求の範囲第 1 - 17 項のいずれかに記載の装置。
- (19) 流体流中の懸濁系から固体粒状物を尹別するための装置におけるハネカム構造の尹過器を作るための不遊質で炭焼の焼結マンガ含有セラミック材料において、その主要および一次結晶相がコーディエライト結晶構造であり、約 $1.7 - 2.4 \text{ RO} \cdot 1.9 - 2.4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.5 - 5.2 \text{ SiO}_2$ の分析モル組成を有し、そして
- (a) RO が RO に対するモル多で表わして約 $55 - 95$ 多の MnO および $5 - 45$ 多の MgO を含む、完全に生のセラミック材料、および
- (b) 少なくとも約 50 重量多の予備反応コーディエライト材料を含み、残りが生セラミック材料であり、この材料中の RO が RO に対するモル多で表わして約 $5 - 40$ 多の MnO および $60 - 95$ 多の MgO
- (24) RO が約 $6 - 15$ モル多の MnO および $85 - 94$ モル多の MgO を含むことを特徴とする特許請求の範囲第 23 項記載のセラミック材料。
- (25) 予備反応コーディエライト材料が飲物パッチ組成物の約 $80 - 90$ 重量多であることを特徴とする特許請求の範囲第 22 項、第 23 項または第 24 項記載のセラミック材料。
- (26) 分析モル組成が約 $1.9 - 2.1 \text{ RO} \cdot 1.9 - 2.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.9 - 5.1 \text{ SiO}_2$ であることを特徴とする特許請求の範囲第 19 項記載のセラミック材料。
- (27) 流体流中の懸濁系から固体粒状物を尹別する装置におけるハネカム構造の尹過器を作る際接着剤として用いるための、焼結コーディエライト発泡セラミック素材を形成できる発泡性粒状物セラミックセメントにおいて、 $1 - 40$ 重量多のコーディエライトシャモット、 $99 - 60$ 重量多のセラミ

- を含む、
- から選取される飲物パッチ組成物から作られることを特徴とするセラミック材料。
- (20) 選取される飲物パッチ組成物が完全に生のセラミック材料であることを特徴とする特許請求の範囲第 19 項記載のセラミック材料。
- (21) RO が約 $74 - 90$ モル多の MnO および $10 - 26$ モル多の MgO を含むことを特徴とする特許請求の範囲第 20 項記載のセラミック材料。
- (22) 選取される飲物パッチ組成物が少なくとも約 50 重量多の予備反応コーディエライト材料を含み残りが生セラミック材料であることを特徴とする特許請求の範囲第 19 項記載のセラミック材料。
- (23) 予備反応コーディエライト材料が飲物パッチ組成物の約 $50 - 95$ 重量多であることを特徴とする特許請求の範囲第 22 項記載のセラミック材料。
- ック基剤および焼成時にセメントを発泡させて発泡セラミック素材を生じるのに有効な量の発泡材からなり、前記の基剤は約 $1.7 - 2.4 \text{ MO} \cdot 1.2 - 2.4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.5 - 5.4 \text{ SiO}_2$ からなり MO が MO に対するモル多で表わして約 $0 - 55$ 多の MgO および少なくとも 45 多の MnO を含む分析モル組成を持つ生セラミック材料であり、前記シャモットは前もつて焼成微粉砕され、そして約 $1.7 - 2.4 \text{ RO} \cdot 1.9 - 2.4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.5 - 5.2 \text{ SiO}_2$ からなり RO が RO に対するモル多で表わして 0 多から、MO 即ち MnO のモル多よりも約 20 モル多低いモル多値までの量の MnO を含む残りが実質的に MgO である分析モル組成を持つセラミック材料であることを特徴とするセメント。
- (28) 発泡剤が、シャモットと基剤の合計に対して少なくとも 0.25 重量多で約 5 重量多までの量の SiC であることを特徴とする特許請求の範囲第 27 項記載のセメント。

- (29) シヤモットが少なくとも 5 重量多であり
 基剤が 95 重量多以下であることを特徴と
 する特許請求の範囲第 28 項記載のセメン
 ト。
- (30) 基剤の分析モル組成が約 $1.7 - 2.4 \text{ MO}$
 $\cdot 1.9 - 2.4 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.5 - 5.2 \text{ SiO}_2$ であ
 り、シヤモットが 5 - 20 重量多であり、
 基剤が 95 - 80 重量多であり、SiC が少
 なくとも 1 重量多であり、MO が約 15 モ
 ル多以下の MgO を含むことを特徴とする特
 許請求の範囲第 28 項記載のセメント。
- (31) シヤモットの分析モル組成が約 $1.8 -$
 $2.1 \text{ RO} \cdot 1.9 - 2.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.9 - 5.2 \text{ SiO}_2$
 であり、RO が 8 - 12 モル多の MnO を含
み残りが MgO であり、SiC が 2 重量多以
 下であることを特徴とする特許請求の範囲
 第 30 項記載のセメント。